

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ===== WPI =====

- TI - Polymerisation of olefin(s) using specified catalyst - comprising solid catalyst component contg. specified silicon, titanium, zirconium and hafnium cpds., and organic aluminium cpds.
- AB - J63172704 Olefins are (co)polymerised in the presence of catalysts consisting of (1) a solid catalyst component prepd. by reacting (B) organic Si cpds. contg. Si-O bond, (C) Ti cpds. of formula (I) and (D) Zr cpds. of formula (II) and/or Hf cpds. of formula (III) in the presence of (A) porous carriers having a pore vol. of above 0.3 ml/g at a pore radius of 75-20000 Angstroms. The obtd. reaction mixts. are reacted with (E) organic Mg cpds. of hydrocarbon-soluble complexes comprising organic Mg cpds. and organic metal cpds. The intermediate prods. obtd. are contacted with (F) organic halogenated Al cpds. of formula (IV), and (2) organic Al cpds. In formulae, R1-R4 = 1-20C hydrocarbon gps.; X = halogen; l = 0-4; m = 0-4; n = 0-4; c = 0-3.
- Pref. (B) includes tetraalkoxysilane cpds. Pref. (E) is used in ether soln. (F) includes pref. alkylaluminium dichlorides e.g. ethylaluminium dichloride. The atomic ratio of Si in (B) to transition metals in (C) and (D) is 1:50-50:1, pref. 1:20-20:1. The atomic ratio of Ti in (C) to Zr and/or Hf in (D) is 1:50-50:1, pref. 1:20-20:1. (A) is used to the extent that (1) contains 20-90 wt.%, pref. 30-75 wt.% of (A). The atomic ratio of the total Si atoms and transition metal atoms of the reaction mixt. to Mg atoms in (E) is 1:10-10:1, pref. 1:5-5:1. (F) is used in an amt. of 0.01-0.1g equiv. of halogen to 1g of the intermediate prod.
  - ADVANTAGE - The solid catalyst component has high catalyst activity w.r.t. a transition metal and removal of catalyst residue is unnecessary. The olefin polymers have wide mol.wt. distribution, high bulk density and fine fluidity. (0/0)
- PN - JP63172704 A 19880716 DW198834 017pp
- JP7116254B B2 19951213 DW199603 C08F10/00 013pp
- PR - JP19870003749 19870109
- PA - (SUMO ) SUMITOMO CHEM IND KK
- MC - A02-A06 A02-A06B A02-A06C A02-A07A A02-D A04-G01A
- DC - A17
- IC - C08F4/62 ;C08F4/658 ;C08F10/00
- AN - 1988-239173 [03]

## ===== PAJ =====

- TI - POLYMERIZATION OF OLEFIN
- AB - PURPOSE: To obtain a polymer which is superior in flow properties and is highly active, by executing polymerization of olefin, in the presence of a porous carrier, using a catalyst comprising an organic Al compound and a solid catalyst component produced by contacting a reaction mixture of, for example, organic Si, Ti and Zr compounds with an organic Mg compound and then with an organic Al halide compound
- CONSTITUTION: An olefin is polymerized in the presence of a catalyst (D) comprising a combination of a solid catalyst component (C) and an organic Al compound (f). The component (C) is obtained by contacting an intermediate product (B) with an organic Al halide compound (e) of formula VI (wherein R<4> is R<5>; and c is p). The intermediate product (B) is produced by reacting a reaction mixture (A) of an organic silicon compound (b) having Si-O bond(s), for example, of formula I or II (wherein R<5> is a 1-20C hydrocarbon group; R<6-9> is R<5> or H; 0<p<=4; and q is 1-1,000), a Ti compound (c) of formula III (wherein R<1> is R<5>; X is a halogen; and l is p), and a Zr compound of formula IV (wherein R<2> is R<5>; and m is p) and/or an Hf compound (d) of formula V (wherein R<3> is R<5>; and n is p) with an organic Mg compound or a complex soluble in a hydrocarbon which is a reaction product of an organic Mg compound and an organic metal compound, in the presence of a porous carrier (a) having a pore radius of 75-20, 000Angstrom and a pore volume of 0.3ml/g or more.
- PN - JP63172704 A 19880716
- PD - 1988-07-16
- ABD - 19881124
- ABV - 012446
- AP - JP19870003749 19870109
- GR - C546
- PA - SUMITOMO CHEM CO LTD
- IN - MIYOSHI NORIHIRO; others: 02
- I - C08F10/00 ;C08F4/62

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-172704

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 10/00  
4/62

識別記号

MFG  
101

庁内整理番号

7445-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑮ 発明の名称 オレフィンの重合方法

⑯ 特 願 昭62-3749

⑰ 出 願 昭62(1987)1月9日

⑱ 発 明 者 三 好 徳 弘 千葉県市原市姉崎海岸5-1 住友化学工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 佐 々 木 俊 夫 千葉県市原市姉崎海岸5-1 住友化学工業株式会社内  
 ⑳ 発 明 者 河 合 清 司 千葉県市原市姉崎海岸5-1 住友化学工業株式会社内  
 ㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

オレフィンの重合方法

## 2. 特許請求の範囲

- (A) 細孔半径75～20,000 Åにおける細孔容量が0.8 cc/g以上の多孔質担体の存在下、  
 (B) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物と、  
 (C) 一般式  $Ti(OR^1)_g X_{4-g}$  (式中、 $R^1$  は炭素原子1～20個を含有する炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $g$  は  $0 < g \leq 4$  の数字を示す。) で表わされるチタン化合物と、  
 (D) 一般式  $Zr(OR^2)_m X_{4-m}$  (式中、 $R^2$  は炭素原子1～20個を含有する炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 4$  の数字を示す。) で表わされるジルコニウム化合物、及び/又は一般式  $Hf(OR^3)_n X_{4-n}$  (式中、 $R^3$  は炭素原子1～20個を含有する炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $n$  は  $0 < n \leq 4$  の数字を示す。) で表わされるハフニウム化合物との反応混合物(I)を、

(E) 有機マグネシウム化合物又は有機マグネシウム化合物と有機金属化合物との反応生成物である炭化水素可溶性錯体と反応させて得られる中間生成物(II)と、

(F) 一般式  $R^4 c Al g X_{3-c}$  (式中、 $R^4$  は炭素原子1～20個を含有する炭化水素基を示し、 $c$  は  $0 < c < 3$  の数字を示す。) で表わされる有機ハロゲン化アルミニウム化合物とを接触させて得られる固体触媒成分と、

(G) 有機アルミニウム化合物とを組合わせてなる触媒の存在下にオレフィンを重合又は共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、オレフィン重合体の製造法に関する。更に詳しくは、種々の重合プロセス(スラリー重合、気相重合等)において遷移金属当りの活性が極めて高い固体触媒成分を用い、オレフィン重合体を製造する方法に関するものである。

る。また固体触媒成分の粒子形状を極めて良好に制御し、スラリー重合、気相重合等においては嵩密度が高く、微粉の少ない流動性良好なオレフィン重合体を製造する方法に関するものである。

オレフィン重合体を製造する場合に使用する触媒の活性(単位触媒当りの重合量)、特に遷移金属当りの活性が高いことは、重合後に得られた重合体から触媒残渣を除去する必要がなく、重合体の製造工程を簡略化し得るので工業的に極めて利用価値が高いことは言うまでもない。

一方、重合槽への付着が多いことは、操業上種々の障害を生じ操業効率を低下させる原因となる為、重合槽への付着はできる限り少ないことが望ましい。又、スラリー重合もしくは気相重合を行なう場合には、操業の安定性、操業効率の面から重合体粉末のかさ密度が高く、粒度分布が狭く、流動性が良好なことが望ましい。

又、得られる重合体の分子量分布は重合体の加工性、加工品の外観、物性を支配する因子で

あり、例えば分子量分布の狭い重合体は射出成形用、回転成形用として、又分子量分布の広い重合体はブロー成形、押出成形或はフィルム成形用として通している。従って、簡単な操作により重合体の分子量分布を任意に制御できれば、種々の用途に適する重合体を幅広く製造できることになり、工業的に極めて有利である。

#### <従来の技術>

従来、オレフィンの重合用触媒として周期律表のIVa～Vla族遷移金属の化合物と周期律表I～III族金属の有機金属化合物との組合せから成る触媒系(いわゆるチーグラー触媒)が有効であることは周知のところである。しかしながら、これらの触媒は一般に触媒活性が低く、重合後に触媒残渣を重合体から除去する必要があり、必ずしも上記の性状を満足するものではなく、工業的に充分優位なものとは言い得ない。又、従来のオレフィン重合触媒を用いて重合体の分子量分布を広げようとする、更に触媒活性が低下し、単位重合体あたりの触媒量が増加

し多量の触媒が必要となり工業的に充分優位なものとは言い得ない。

チーグラー触媒については従来より種々の改良が行なわれている。例えば、(1)水酸化有機化合物、(2)金属マグネシウム、(3)周期律表IVa, Va, Vla族金属の有機<sup>基</sup>酸化化合物、(4)周期律表IVa, Va, Vla族金属のハロゲン含有化合物及び(5)アルミニウムハロゲン化物の加熱反応生成物と有機金属化合物とからなる触媒系(特公昭52-89714号公報)、(1)マグネシウム、カルシウム、マンガン又は亜鉛のジハロゲン化物、(2)チタン、ジルコニウム又はバナジウムの有機酸化合物および(3)有機アルミニウムハロゲン化合物の固体反応生成物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系(特公昭51-37195号公報)、(1)マグネシウムの酸基含有有機化合物又はハロゲン含有化合物、(2)チタンの酸基含有有機化合物又はハロゲン含有化合物、(3)ジルコニウムの酸基含有有機化合物又はハロゲン含有化合物及び(4)有機ハロゲン化アルミニウム化

合物を特定量比で反応させて得られる固体触媒と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系(特公昭55-8088号公報)、(1)不活性な微粒子支持物質、(2)有機マグネシウム化合物、(3)ジルコニウム化合物、(4)ハロゲン化合物、(5)4価のチタニウム化合物をこの順に特定量比で反応させて得られる重合触媒(特開昭61-19607号公報)、固体無機酸化物の存在下に有機マグネシウム化合物とホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、リン、アンチモン、ビスマス、亜鉛のハロゲン化物、又は有機マグネシウム化合物と塩化水素との反応生成物にチタン化合物、ジルコニウム化合物及び有機金属化合物を反応させて得られる固体触媒成分と有機金属化合物とからなる触媒系(特開昭57-156206号公報)について報告されている。然しながらこれらの触媒系でも、上記の重合活性、重合体の粉体特性などの点で必ずしも工業的に満足し得るものとは言い得ない。又これらの触媒系は特公昭52-89714、特公昭55-

8088、特開昭57-155206及び特開昭60-19607号公報以外はいずれも分子量分布の狭い重合体を与えるにすぎず、分子量分布の広い重合体を与えない。

#### <発明が解決しようとする問題点>

かかる現状において、本発明の解決すべき問題点即ち本発明の目的は、触媒残渣の除去が不必要となる程、遷移金属当りの触媒活性が充分高い固体触媒成分を用い、分子量分布が広く、しかも嵩密度が高く、微粉の少ない流動性良好なオレフィン重合体を製造する方法を提供することにある。

#### <問題点を解決するための手段>

本発明は、

- (A) 細孔半径75～20,000 Åにおける細孔容量が0.8 ml/g以上の多孔質担体の存在下、
- (B) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物と、
- (C) 一般式  $Ti(OR^1)_2X_2$  (式中、 $R^1$  は炭素原子1～20個を含有する炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、2は0<2≤4の

にオレフィンを重合又は共重合することと特徴とするオレフィンの重合方法である。

本触媒系の使用により前記目的が達成される。

以下、本発明について具体的に説明する。

#### (A) 多孔質担体

本発明に使用される多孔質担体としては、シリカゲル、アルミナ、シリカ-アルミナ、マグネシア、ジルコニア等の固体無機酸化物があげられる。又ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等のポリマーがあげられる。これらは単独又は2種以上の混合物が使われる。好ましくは固体無機酸化物が使われ、更に好ましくはシリカゲル、アルミナ、シリカ-アルミナが使われる。多孔質担体の粒径は、好ましくは5～250 μmの範囲であり、更に好ましくは10～200 μmの範囲である。又、平均粒子径は好ましくは10～200 μmであり、更に好ましくは20～150 μmである。

数字を示す。)で表わされるチタン化合物と、

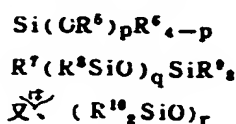
- (D) 一般式  $Zr(OR^2)_mX_4-m$  (式中、 $R^2$  は炭素原子1～20個を含有する炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0<m≤4の数字を示す。)で表わされるジルコニウム化合物、及び/又は一般式  $Hf(OR^3)_nX_4-n$  (式中、 $R^3$  は炭素原子1～20個を含有する炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは0<n≤4の数字を示す。)で表わされるハフニウム化合物との反応混合物(I)を、
- (E) 有機マグネシウム化合物又は有機マグネシウム化合物と有機金属化合物との反応生成物である炭化水素と反応させて得られる中間生成物(II)と、
- (F) 一般式  $R^4cAlX_3-c$  (式中、 $R^4$  は炭素原子1～20個を含有する炭化水素基を示し、cは0<c<8の数字を示す。)で表わされる有機ハロゲン化アルミニウム化合物とを接触させて得られる固体触媒成分と、<sup>(G)</sup>有機アルミニウム化合物とを組合わせてなる触媒の存在下

そして、平均細孔半径は、好ましくは50 Å以上であり、更に好ましくは75 Å間における細孔容量は、好ましくは0.3 ml/g以上であり、更に好ましくは0.4 ml/g以上、特に好ましくは0.6 ml/g以上である。

更に、多孔質担体は吸着された水を排除したものを使用するのが好ましい。具体的には、300℃程度以上の温度で乾燥するか、或は100℃程度以上の温度で真空乾燥したものを有機マグネシウム等の有機金属化合物で処理して使用する方法等が挙げられる。

#### (B) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物

本発明の固体触媒成分の合成に使用されるSi-O結合を有する有機ケイ素化合物としては、下記的一般式で表わされるものである。



ここに、 $R^5$  は炭素数が1～20の炭化水素基、 $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  および  $R^{10}$  は炭素数が1～

20の炭化水素基または水素原子であり、 $m$ は $0 < p \leq 4$ の数字であり、 $q$ は1~1000の整数であり、 $r$ は2~1000の整数である。

有機ケイ素化合物の具体例としては、下記のようなものを例示することができる。

テトラメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、エトキシトリエチルシラン、テトラ-*iso*-プロポキシシラン、ジ-*iso*-プロポキシジ-*iso*-プロピルシラン、テトラプロポキシシラン、ジプロポキシジプロピルシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブトキシジ-*n*-ブチルシラン、ジシクロペンチンキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、シクロヘキシロキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、テトラフェノキシシラン、トリエトキシフェニルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘ

*n*-デシル、*n*-ドデシル等のアルキル基、フェニル、クレジル、キシリル、ナフチル等のアリール基、シクロヘキシル、シクロペンチル等のシクロアルキル基、プロベニル等のアリル基、ベンジル等のアラルキル基等が例示される。これらの化合物のうち炭素数2~18のアルキル基及び炭素数6~18のアリール基が好ましい。特に炭素数2~18の直鎖状アルキル基が好ましい。2種以上の異なる $OR^1$ 基を有するチタン化合物を用いることも可能である。

$X$ で表わされるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素が例示できる。特に塩素が好ましい結果を与える。

一般式 $Ti(OR^1)_\ell X_{4-\ell}$ で表わされるチタン化合物の $\ell$ の値としては $0 < \ell \leq 4$ 、好ましくは $2 \leq \ell \leq 4$ 、特に好ましくは $\ell = 4$ である。

一般式 $Ti(OR^1)_\ell X_{4-\ell}$  ( $0 < \ell \leq 4$ )で表わされるチタン化合物の合成方法としては公

キサエチルジシロキサン、ヘキサプロピルジシロキサン、オクタエチルトリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルヒドロポリシロキサン、フェニルヒドロポリシロキサン等を例示することができる。

これらの有機ケイ素化合物のうち好ましいものは一般式 $Si(OR^5)_p R^{5'}_{4-p}$ で表わされるアルコキシシラン化合物であり、好ましくは $1 \leq p \leq 4$ であり、特に $p = 4$ のテトラアルコキシシラン化合物が好ましい。

#### (C) チタン化合物

本発明において使用されるチタン化合物は一般式 $Ti(OR^1)_\ell X_{4-\ell}$  ( $R^1$ は炭素数が1~20の炭化水素基、 $X$ はハロゲン原子、 $n$ は $0 < \ell \leq 4$ の数字を表わす。)で表わされる。 $R^1$ の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*n*-アミル、*iso*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、

知の方法が使用できる。例えば $Ti(OR^1)_4$ と $TiX_4$ を所定の割合で反応させる方法、或は $TiX_4$ と対応するアルコール類を所定量反応させる方法が使用できる。

#### (D) ジルコニウム化合物及びハフニウム化合物

本発明において使用されるジルコニウム化合物又はハフニウム化合物は一般式 $Zr(OR^2)_m X_{4-m}$ 又は $Hf(OR^2)_n X_{4-n}$  ( $R^2, R^3$ は炭素数が1~20の炭化水素基、 $X$ はハロゲン原子、 $m, n$ は $0 < m \leq 4$ 、 $0 < n \leq 4$ の数字を表わす。)で表わされる。 $R^2, R^3$ の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*n*-アミル、*iso*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ドデシル等のアルキル基、フェニル、クレジル、キシリル、ナフチル等のアリール基、シクロヘキシル、シクロペンチル等のシクロアルキル基、プロベニル等のアリル基、ベンジル等のアラルキル基等が例示される。これらの化合物の

うち炭素数2～18のアルキル基および炭素数6～18のアリール基が好ましい。特に炭素数2～18の直鎖状アルキル基が好ましい。2種以上の異なる $OR^2$ 基又は $OR^3$ 基を有するチタン化合物を用いることも可能である。

Xで表わされるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素が例示できる。特に塩素が好ましい結果を与える。

一般式 $Zr(OR^2)_mX_{4-m}$ 又は $Hf(OR^3)_nX_{4-n}$ で表わされるジルコニウム化合物又はハフニウム化合物のm, nの値としては $0 < m \leq 4$ 、 $0 < n \leq 4$ 、好ましくは $2 \leq m \leq 4$ 、 $2 \leq n \leq 4$ 、特に好ましくは $m = 4$ 、 $n = 4$ である。

一般式 $Zr(OR^2)_mX_{4-m}$  ( $0 < m \leq 4$ ) 又は $Hf(OR^3)_nX_{4-n}$  ( $0 < n \leq 4$ ) で表わされるジルコニウム化合物又はハフニウム化合物の合成方法としては公知の方法が使用できる。例えば $Zr(OR^2)_4$ と $ZrX_4$ 、又は $Hf(OR^3)_4$ と $HfX_4$ を所定の割合で反応させる方法、或は $ZrX_4$ 又は $HfX_4$ と対応するアルコール類を所

定量反応させる方法が使用できる。

#### (4) 有機マグネシウム化合物

次に、本発明で用いる有機マグネシウムは、マグネシウム-炭素の結合を含有する任意の型の有機マグネシウム化合物を使用することができる。特に一般式 $R^{11}MgX$  (式中、 $R^{11}$ は炭素数1～20の炭化水素基を、Xはハロゲンを表わす。)で表わされるグリニャール化合物及び一般式 $R^{12}R^{13}Mg$  (式中、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は炭素数1～20の炭化水素基を表わす。)で表わされるジアルキルマグネシウム化合物又はジアリールマグネシウム化合物が好適に使用される。ここで $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は同一でも異なってもよく、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-アミル、iso-アミル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、フェニル、ベンジル等の炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基を示す。

具体的には、グリニャール化合物として、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムアイオダイド、n-プロピルマグネシウムクロリド、n-プロピルマグネシウムブロミド、n-ブチルマグネシウムクロリド、n-ブチルマグネシウムブロミド、sec-ブチルマグネシウムクロリド、sec-ブチルマグネシウムブロミド、tert-ブチルマグネシウムクロリド、tert-ブチルマグネシウムブロミド、n-アミルマグネシウムクロリド、iso-アミルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド等が、 $R^{12}R^{13}Mg$ で表わされる化合物としてジエチルマグネシウム、ジ-n-プロピルマグネシウム、ジ-is-プロピルマグネシウム、ジ-n-ブチルマグネシウム、ジ-sec-ブチルマグネシウム、ジ-tert-ブチルマグネシウム、n-ブチル-sec-ブチルマグネシウム、ジ-n

-アミルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム等が挙げられる。

上記の有機マグネシウム化合物の合成溶媒としては、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-iso-ブチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、ジ-iso-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジ-n-オクチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、アニソール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテルを用いることができる。又、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素、或はエーテルと炭化水素との混合溶媒を用いてもよい。有機マグネシウム化合物は、エーテル溶媒の状態で使用することが好ましい。この場合のエーテル化合物としては、分子内に炭素数6個以上を含有するエーテル化

合物又は環状構造を有するエーテル化合物が用いられる。

又、上記の有機マグネシウム化合物と有機金属化合物との炭化水素可溶性錯体も使用することもできる。有機金属化合物の例としては、Li, Be, B, Ag 又は Zn 等の有機化合物が挙げられる。

#### (4) 有機ハロゲン化アルミニウム化合物

本発明で使用される有機ハロゲン化アルミニウム化合物は、一般式  $R^4AlX_{3-c}$  (式中、 $R^4$  は炭素原子 1~20 個、好ましくは 1~6 個を含有する有機基、好ましくは炭化水素基を示し、X はハロゲンを示し、c は  $0 < c < 8$  の数を示す。) で表わされる。X としては塩素が特に好ましく、c は好ましくは  $1 \leq c \leq 2$ 、特に好ましくは  $c = 1$  である。 $R^4$  は好ましくはアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルケニル基から選ばれる。

成分 (F) の例としては、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロ

リド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソブチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムモノクロリド、イソブチルアルミニウムモノクロリド等が挙げられる。これらのうちでもエチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムジクロリドが特に好ましく使用できる。

成分 (F) として複数の異なる有機ハロゲン化アルミニウム化合物を使用することもでき、又この場合、ハロゲン量を調整するために有機ハロゲン化アルミニウム化合物と共にトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、或はトリアルケニルアルミニウムを使用することもできる。

#### 固体触媒成分の合成

本発明の固体触媒成分は、多孔質担体の存在下、Si-O 結合を有する有機ケイ素化合物と一般式  $Ti(OR^1)_2X_{4-g}$  で表わされるチタ

ン化合物と一般式  $Zr(OR^2)_mX_{4-m}$  で表わされるジルコニウム化合物、及び／又は一般式  $Hf(OR^3)_nX_{4-n}$  で表わされるハフニウム化合物との反応混合物 (i) を有機マグネシウム化合物と反応させて得られる中間生成物 (ii) と、有機ハロゲン化アルミニウム化合物と接触させて得られる。その際、有機マグネシウム化合物との反応による固体の析出は微粒子支持物質上で生じ、固体生成物は微粒子支持物質の形状を保持しており、微粉が生成しないことが望ましい。

固体触媒成分の合成はすべて窒素、アルゴン等の不活性気体雰囲気下で行なわれる。多孔質担体の存在下、成分 (ii) の有機ケイ素化合物と成分 (i) のチタン化合物、成分 (i) のジルコニウム化合物及び／又はハフニウム化合物との反応は、成分 (ii)、成分 (i)、成分 (i) をそのままもしくは適当な溶媒に溶解もしくは希釈して、通常  $-50 \sim 150^\circ\text{C}$  の温度で、数分ないし数時間の間行なわれる。成分 (ii)、成分 (i)、

成分 (i) の添加方法は任意であり、成分 (ii) に成分 (i)、成分 (i) を添加する方法、成分 (i)、成分 (i) に成分 (ii) を添加する方法又は成分 (ii)、成分 (i)、成分 (i) を同時に添加する方法等のいずれも用いることができる。成分 (ii) と成分 (i)、成分 (i) の反応割合は、成分 (ii) 中のケイ素原子と成分 (i)、成分 (i) 中の遷移金属 ( $Ti+Zr+Hf$ ) 原子の原子比で  $1:50 \sim 50:1$ 、好ましくは  $1:20 \sim 20:1$ 、さらに好ましくは  $1:10 \sim 10:1$  の範囲で行われる。成分 (i) と成分 (i) の反応割合は、成分 (i) 中のチタン原子と成分 (i) 中のジルコニウム及び／又はハフニウム原子の原子比で  $1:50 \sim 50:1$ 、好ましくは  $1:20 \sim 20:1$ 、特に好ましくは  $1:10 \sim 10:1$  の範囲で行われるのが、より分子量分布の広い重合体を与える固体触媒成分を得る上で好適である。

多孔質担体の使用量は固体触媒成分中におけるその重量が、 $20 \sim 90$  重量%、好ましくは  $30 \sim 75$  重量% の範囲である。



この反応に使用される溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素、及びジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物等が挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは混合して使用される。

次に、反応混合物(1)を成分(4)の有機マグネシウム化合物成分と反応させて中間生成物(4)を得る。この反応は反応混合物(1)と成分(4)をそのまま、もしくは適当な溶媒に溶解もしくは希釈して、通常 $-70 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-80 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で数分ないし数時間、好ましくは80分～5時間の間行なわれる。反応混合物(1)と成分(4)の添加方法は任意であり、反応混合物(1)に成分(4)を添加する方法、成分(4)に反応混合物(1)を添加する方法、反応混合物(1)と成分(4)を同時に添加する方法

等のいずれも用いることができる。反応混合物(1)と成分(4)の反応割合は、反応混合物(1)中のケイ素原子と遷移金属原子の和と成分(4)中のマグネシウム原子の原子比で $1:10 \sim 10:1$ 、好ましくは $1:5 \sim 5:1$ 、さらに好ましくは $1:2 \sim 2:1$ の範囲で行なわれる。この反応に使用される溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素及びジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル化合物等が挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは混合して使用される。このようにして得られる中間生成物(4)はそのまま、或は乾燥、戸別後乾燥、戸別後溶媒で充分洗滌した後成分(4)と接触させる。

中間生成物(4)と成分(4)の接触は、スラリー状態で通常 $-70 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-$

$80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で、数分ないし数時間の間行なわれる。中間生成物(4)と成分(4)の添加方法は任意であり、中間生成物(4)に成分(4)を添加する方法、成分(4)に中間生成物(4)を添加する方法、中間生成物(4)と成分(4)を同時に添加する方法等のいずれも用いることができる。中間生成物(4)と成分(4)の反応割合は広い範囲で選ぶことができる。中間生成物(4)と成分(4)の反応割合を変化させることによって重合体の分子量分布を調整することができる。一般に中間生成物(4)に対する成分(4)の反応割合を増加させることによって重合体の分子量分布をより広くすることができる。通常、中間生成物(4)1g当り成分(4)の量を成分(4)中に含有されるハロゲン原子を基準にして $0.01 \sim 0.1$ グラム当量の範囲に選ぶのが好ましい。この反応に使用される溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、四塩化炭素、ジクロルエタン等のハロゲ

ン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは混合して使用される。このようにして固体触媒成分が得られる。

以上のようにして得られた固体触媒成分は、多孔質担体の形状を保持しており、微粉がなく粒度分布が狭く、かさ密度が高く、流動性の良好な粉末である。又、この固体触媒成分はマグネシウム、チタン、ジルコニウム及び／又はハフニウム更にハロゲンを含有し、一般に非晶性もしくは極めて弱い結晶性を示し、X線回折ピークは殆ど見られないか、もしくは面間隔 $d = 5.9, 2.8, 1.8 \text{ \AA}$ 付近に極めてブロードもしくは弱い回折ピークを与えるにすぎないものが多い。

固体生成物は通常、戸過後炭化水素希釈剤で充分洗滌し、そのまま或は乾燥してオレフィン重合触媒成分として使用する。

本発明方法の実施に際し、オレフィン重合を行なうに先立って、公知の方法により中間生成物(Ⅱ)、又は固体触媒成分は、周期律表Ⅰ～Ⅲ族金属の有機金属化合物の存在下、少量のオレフィン(例えば、エチレン、 $C_3 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィン等)と予備重合もしくは予備共重合処理を行うこともできる。予備重合処理は、若干の水素の存在下で行うのが好ましい。重合温度は室温から100℃、好ましくは室温～50℃の範囲である。予備重合量は中間生成物(Ⅱ)又は最終固体触媒成分1g当り0.05～20g、特に0.1～10gの範囲で行なうことが好ましい。

#### (カ) 有機アルミニウム化合物

本発明において、上述した固体触媒成分と組合せて使用する有機アルミニウム化合物は、少なくとも分子内に1個の $AlY_a$ -炭素結合を有するものである。代表的なものを一般式で下記に示す。



の混合物、アルキルアルモキサンが好ましく、とりわけトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロリドの混合物及びテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒中のチタン原子1モル当り1～1000モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に5～600モルの範囲が好ましい。

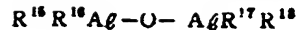
#### (キ) オレフィンの重合方法

各触媒成分を重合槽に供給する方法としては、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で水分のない状態で供給する以外は、特に制限すべき条件はない。

固体触媒成分、有機アルミニウム化合物成分は個別に供給してもいいし、予め接触させて供給してもよい。

重合は-80～200℃迄にわたって実施することができる。

重合圧力に関しては特に制限はないが、工



ここで、 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ は炭素数が1～8個の炭化水素基、 $Y$ はハロゲン、水素又はアルコキシ基を表わす。 $a$ は $2 \leq a \leq 8$ で表わされる数字である。

有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示できる。

これら有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライド

素的かつ経済的であるという点で、8～100気圧程度の圧力が望ましい。重合法は連続式でもバッチ式でもいずれも可能である。又、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンの如き不活性炭化水素溶媒を用いたスラリー重合或は無溶媒での液相重合、又は気相重合も可能である。

本発明に用いるオレフィンとしては、炭素数2～20個、好ましくは2～10個で末端が不飽和であるオレフィン類例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等が挙げられる。

又これらのオレフィン複数種の共重合、及びこれらのオレフィン類と好ましくは4～20個の炭素原子を有するジオレフィン類との共重合を行うこともできる。ジオレフィン類としては1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ビニルシクロヘキセン、1,8-ジビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエ

ン、1,5-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブタジエン、イソブレン等が例示できる。

本発明は、特にエチレンの単独重合体もしくは少なくとも90モル%のエチレンを含有するエチレンと他のオレフィン（特にプロピレン、ブテン-1, 4-メチルペンテン-1, ヘキセン-1, オクテン-1）との共重合体の製造に有効に適用できる。

又、重合を2段以上にして行うヘテブロック共重合も容易に行うことができる。

重合体の分子量を調節するために、水系等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

又、重合体の立体規則性、分子量分布を制御する目的で重合系に公知の電子供与性化合物を添加することも可能である。かかる電子供与性化合物として代表的な化合物を例示すると、メタクリル酸メチル、トルイル酸メチル等の有機カルボン酸エステル、トリフェニ

ルホスファイト等の亜リン酸エステル、テトラエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のケイ酸エステル等である。

#### <実施例>

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明する。

実施例における重合体の性質は下記の方法によって測定した。

密度はJIS K-6760、かさ密度はJIS K-6721に従って求めた。

熔融流動性の尺度として流出量比(MFR)を採用した。MFRはASTM 1238-57Tにおけるメルトインデックス(MI)の測定法において、21.60kgの荷重をかけた時の流出量と2.160kgの荷重をかけた時の流出量(MI)との比として表わされる。

$$MFR = \frac{\text{荷重 21.60 kg の時の流出量}}{\text{荷重 2.160 kg の時の流出量}}$$

一般に、重合体の分子量分布が広いほどMFRの値が大きくなることが知られている。

重合体粉末の粒度分布測定は次の方法により行った。即ち、生成した重合体粉末を目開き0.125~1.68mmのJIS標準網を用いて分級し、各篩上に残留するポリマーの重量を計り、全ポリマー重量に対するその比率を求め小粒径側から累積した。

#### 実施例 1

##### (1) 有機マグネシウム化合物の合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計を備えた8ℓのフラスコにグリニヤール用剤状マグネシウム96.0gを入れ、系内をアルゴンで充分置換することにより、空気及び湿気を除去した。滴下ロートにn-ブチルクロリド86.0gとジ-n-ブチルエーテル1500ccを仕込み、フラスコ内に約90cc滴下し反応を開始させた。反応開始後50℃で約4時間にわたって滴下を続け、滴下終了後60℃で更に1時間反応を続けた。その後反応溶液を室温に冷却し、固形分を分別した。

このジ-n-ブチルエーテル中のn-ブチ

ルマグネシウムクロリドを1規定硫酸で加水分解し、1規定水酸化ナトリウム水溶液で逆滴定して濃度を決定したところ（指示薬としてフェノールフタレインを使用）、濃度は2.08 mol/ℓであった。

##### (2) 反応混合物(I)、中間生成物(II)の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた内容積8ℓのフラスコをアルゴンで置換した後、富士デビソン化学物製シリカゲル（ポロシメーター測定の結果、細孔半径75~20,000Å間における細孔容量（以後dvp(cc/g)と略す。）がdvp=0.89cc/g、平均細孔半径850Åであった。）をアルゴン雰囲気下80℃で6時間加熱したもの200gと、n-ブチルエーテル1000ccを投入し、攪拌下に(I)で合成した有機マグネシウム化合物56.0ccをフラスコ内の温度を80℃に保ちながら滴下ロートから1時間かけて滴下し、更に同温度で1時間処理を行なった。その後n-ブチルエーテル1000ccで1回、n-ヘプタン

1000 mlで2回洗浄を繰り返した後、減圧乾燥してシリカゲルの有機マグネシウム処理物255 gを得た。

次に攪拌機、滴下ロートを備えた内容積800 mlのフラスコをアルゴンで置換した後、先に得られたシリカゲルの有機マグネシウム処理物28.0 gとn-ヘプタン120 ml、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$  1.0 g (8.1 mmol)、予め調製した $\text{Zr}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$  のn-ヘプタン溶液8.7 ml ( $\text{Zr}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$  14.6 mmol) を添加し、20℃で10分間攪拌した。更に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  4.0 g (19.8 mmol) を20℃で15分かけて滴下した後、20℃で20分間攪拌を続けると淡黄色のスラリー溶液(反応混合物(I))が得られた。

この反応混合物(I)を5℃に冷却した後、温度を5℃に保ちながら上記(I)で合成したn- $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  のジ-n-ブチルエーテル溶液18.2 ml (87 mmol) を85分かけて滴下した。滴下にもなって反応液は茶色に変化した。

この粉末の顕微鏡観察を行なったところほぼ球形であり、また粒度分布の狭いものであった。

#### (4) エチレンの重合

1 lの電磁誘導攪拌機付オートクレープを窒素で充分置換した後、n-ヘプタン500 ml、トリイソブチルアルミニウム1.0 mmolを加えた。70℃まで昇温した後、水素を全圧が5 kg/cm<sup>2</sup>になる迄加え、次にエチレンを全圧が15 kg/cm<sup>2</sup>になるまで加えた。上記(3)で合成した固体触媒成分18.2 mgを加えて重合を開始した。その後エチレンを連続して供給しつつ全圧を一定に保ちながら70℃で1時間重合を行なった。

重合終了後、生成した重合体をろ過し60℃にて減圧乾燥した。重合体の収量は28.2 gであった。この場合の重合活性は26,700 g重合体/g遷移金属、hrであった。この重合体のMIは0.61 g/10分、MFRは91、かさ密度は0.40 g/mlであり、重合体粉末

た。滴下終了後、20℃で更に2時間反応を継続した後、ろ過により液相を除去し、n-ヘプタン120 mlで5回洗浄、ろ過を繰り返し、室温で減圧乾燥して茶色粉末(中間生成物(II)) 29.9 gを得た。この粉末を分析したところTi 0.6%、Zr 5.2%、Mg 8.4%、Cl 5.8%、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$  0.6% (いずれも重量%) を含有していた。

#### (8) 固体触媒成分の合成

上記(2)で合成した中間生成物(II) 10.0 gを採取し、これにn-ヘプタン25 mlを添加した後、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  のn-ヘプタン溶液14.4 ml ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  50 mmol) を60℃で30分かけて滴下し、滴下終了後65℃で1時間反応させた。反応終了後ろ過により液相を除去し、n-ヘプタン50 mlで5回洗浄、ろ過を繰り返し、室温で減圧乾燥して茶色粉末9.8 gを得た。この粉末を分析したところTi 0.6%、Zr 5.4%、Mg 8.8%、Cl 19.9%、Al 1.1% (いずれも重量%) を含有していた。

の形状はほぼ球形で、表-1に示す様に粒度分布の狭い流動性の良好なものであった。又、粒子径125 μm以下の微細粒子は0.8 wt %とごく少量であった。

#### 実施例 2

実施例1のエチレンの重合において、トリイソブチルアルミニウムのかわりにトリエチルアルミニウム1.0 mmol および固体触媒成分28.8 mgを使用したこと以外は実施例1(4)と同様に重合を行ない40.5 gの重合体を得た。この場合の触媒活性は29,800 g重合体/g遷移金属、hrであった。この重合体のMIは0.54 g/10分、MFRは69、かさ密度は0.89 g/mlであり、重合体粉末の形状はほぼ球形で、粒度分布の狭い流動性の良好なものであった。

#### 比較例 1

固体触媒成分として実施例1(2)で合成した中間生成物(II) 45.8 mgを使用したこと以外は実施例1(4)と同様にエチレンの重合を行った

が痕跡量の重合体しか得られなかった。

#### 比較例 2

##### (1) 反応混合物(1)、中間生成物(II)の合成

$\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$  5.0 g (14.6 mmol) を  $n$ -ヘプタン 150 ml に溶解させた。次に予め調製した  $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$  の  $n$ -ヘプタン溶液 43.6 ml ( $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$  7.29 mmol) を添加し、室温で10分間攪拌した。更に  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  20.0 g (90.0 mmol) を室温で15分かけて滴下した後、室温で20分間攪拌を続けると淡黄色の均一溶液(反応混合物(1))が得られた。

この反応混合物(1)を5℃に冷却した後、温度を5℃に保ちながら実施例1(1)で合成した  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  のジ- $n$ -ブチルエーテル溶液 98.0 ml (189 mmol) を85分かけて滴下した。滴下に伴って反応液は茶色に変化し、固体が生成した。滴下終了後、20℃でさらに2時間反応を継続した後、濾過により液相を除去し、 $n$ -ヘプタン 850 ml で5回

分として使用する以外は実施例1(4)と同様にエチレンの重合を行い、80.1 g の重合体を得た。この場合の触媒活性は86,000 g 重合体/g 遷移金属、hr であった。この重合体のかさ密度は0.86 g/ml であり、表-1に示す様に重合体粉末のかさ密度、流動性の点で不満足なものであった。又、粒子径125  $\mu\text{m}$  以下の微細粒子は4.8 wt% あり、実施例1に比べて多かった。

#### 比較例 8

実施例1(2)の固体生成物の合成において、シリカゲルとして富士デビソン化学調製スーパーマイクロビーズシリカゲル4Bタイプ( $\text{dvp} = 0.15 \mu\text{m/g}$ )を100℃で真空乾燥したものを用いた以外は実施例1と同様な方法で固体触媒成分を合成した。この粉末を分析したところ Ti 0.6%、Zr 5.6% (いずれも重量%) 含有していた。

上記固体4.21 g を固体触媒成分として使用する以外は実施例1(4)と同様にエチレンの

洗滌、濾過を繰返し、室温で減圧乾燥して茶色粉末(中間生成物(II))41.4 g を得た。この粉末を分析したところ Ti 1.8%、Zr 17.8%、Mg 11.6%、Cl 16.1%、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$  0.7% (いずれも重量%) を含有していた。

##### (2) 固体触媒成分の合成

上記(1)で合成した中間生成物(II)15.2 g を採取し、これに  $n$ -ヘプタン 88 ml を添加した後、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  の  $n$ -ヘプタン溶液 87.8 ml ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  80.4 mmol) を50℃で80分かけて滴下し、滴下終了後65℃で1時間反応させた。反応終了後濾過により液相を除去し、 $n$ -ヘプタン 50 ml で5回洗滌、濾過を繰返し、室温で減圧乾燥して茶色粉末8.1 g を得た。

この粉末を分析したところ Ti 2.0%、Zr 18.2%、Mg 13.0%、Cl 62.1%、Al 3.2% (いずれも重量%) を含有していた。

##### (3) エチレンの重合

上記(2)で合成した固体4.2 g を固体触媒成

重合を行い、14.7 g の重合体を得た。この場合の触媒活性は5,600 g 重合体/g 遷移金属、hr であり遷移金属当りの重合活性が劣るものであった。この重合体のかさ密度は0.85 g/ml であり、表-1に示す様に重合体粉末のかさ密度、流動性の点で不満足なものであった。又粒子径125  $\mu\text{m}$  以下の微細粒子は8.6 wt% あり、実施例1に比べて多かった。

#### 比較例 4

##### (1) 固体触媒成分の合成

実施例1(2)で得られたシリカゲルの有機マ / 3 グネシウム処理物 20.9 g と  $n$ -ヘプタン 120 ml、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$  1.0 g (8.1 mmol)、予め調製した  $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$  の  $n$ -ヘプタン溶液 8.7 ml ( $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$  14.6 mmol) を添加し、20℃で80分間攪拌した。このスラリー溶液を5℃に冷却した後、温度を5℃に保ちながら実施例1(1)で合成した  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  のジ- $n$ -ブチルエーテル溶液 18.2

メ (87 mmol) を40分かけて滴下した。滴下にもなって反応液は茶色に変化した。滴下終了後、20℃で更に2時間反応を継続した後、濾過により液相を除去し n-ヘプタン 120 ml で5回洗浄、濾過を繰返し、室温で減圧乾燥して茶色粉末 24.1 g を得た。次にこの茶色粉末 12.8 g を採取し、これに n-ヘプタン 80 ml を添加した後、 $C_2H_5AgCl_2$  の n-ヘプタン溶液 16.5 ml ( $C_2H_5AgCl_2$ : 57 mmol) を60℃で80分かけて滴下し、滴下終了後65℃で1時間反応させた。反応終了後、濾過により液相を除去し n-ヘプタン 50 ml で5回洗浄、濾過を繰返し、室温で減圧乾燥して茶色粉末 11.2 g を得た。この粉末を分析したところ Ti 1.2 重量%、Zr 7.5 重量% を含有していた。

## (2) エチレンの重合

上記(1)で合成した茶色粉末 20.4 g を固体触媒成分として使用すること以外は実施例 1 (4) と同様にエチレンの重合を行ない 22.8 g

この固体を分析したところ Ti 0.9 重量%、Zr 7.8 重量% を含有していた。

## (2) エチレンの重合

上記(1)で合成した固体 45.2 g を固体触媒成分として使用すること以外は実施例 1 (4) と同様にエチレンの重合を行い、80.7 g の重合体を得た。この場合の触媒活性は 7,800 g 重合体 / g 遷移金属、hr であった。この重合体の M I は 0.18 g / 10 分、M F R は 99、かさ密度は 0.88 g / ml であり、触媒活性が低い点で不満足なものであった。

## 比較例 6

### (1) 固体触媒成分の合成

実施例 1 (2) で得られたシリカゲルの有機マグネシウム処理物 10.1 g と n-ヘプタン 60 ml、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$  0.5 g (1.5 mmol)、 $Si(OEt)_4$  9.7 g (9.7 mmol) を添加し、20℃で80分間攪拌した。このスラリー溶液を5℃に冷却した後、温度を5℃に保ちながら実施例 1 (1) で合成した n- $C_4H_9MgCl$  のジ n-

の重合体を得た。この場合の触媒活性は 12,900 g 重合体 / g 遷移金属、hr であり、遷移金属当りの重合活性が劣るものであった。

又、この試合体の M I は 0.21 g / 10 分、M F R は 98、かさ密度は 0.85 g / ml であり、表 1 に示す様に重合体粉末のかさ密度、流動性の点で不満足なものであった。又 125 μm 以下の微細粒子は 1.8 wt % あり、実施例 1 に比べて多かった。

## 比較例 5

### (1) 固体触媒成分の合成

実施例 1 (2) と同様の方法により、ただしシリカゲル、各試薬の量を  $\frac{1}{8}$  として反応混合物 (I) を得た。この反応混合物 (I) に  $C_2H_5AgCl_2$  の n-ヘプタン溶液 11.6 ml ( $C_2H_5AgCl_2$ : 40 mmol) を60℃で10分かけて滴下し、滴下終了後65℃で1時間反応させた。反応終了後濾過により液相を除去し n-ヘプタン 70 ml で5回洗浄、濾過を繰返し、室温で減圧乾燥して固体触媒成分 8.1 g を得た。

ブチルエーテル溶液 18.2 ml (87 mmol) を40分かけて滴下した。滴下にもなって反応液は茶色に変化した。滴下終了後20℃でさらに2時間反応を継続した後濾過により、液相を除去し、n-ヘプタン 120 ml で5回洗浄、濾過を繰返し、室温で減圧乾燥して茶色粉末 14.8 g を得た。次にこの茶色粉末 14.2 g を採取し、これに n-ヘプタン 80 ml を添加した後  $C_2H_5AgCl_2$  の n-ヘプタン溶液 20.5 ml ( $C_2H_5AgCl_2$ : 71 mmol) を60℃で80分かけて滴下し、滴下終了後65℃で1時間反応させた。反応終了後、濾過により液相を除去し n-ヘプタン 50 ml で5回洗浄、濾過を繰返し、室温で減圧乾燥して茶色粉末 18.1 g を得た。この粉末を分析したところ Ti 2.8 重量% を含有していた。

### (2) エチレンの重合

上記(1)で合成した茶色粉末 8.2 g を固体触媒成分として使用すること以外は実施例 1 (4) と同様にエチレンの重合を行い 20.5 g の重

合体を得た。この場合の触媒活性は109,000  
g 重合体 / g 遷移金属、hrであった。

又この重合体のMIは5.9 g / 10分、  
MFRは81、かさ密度は0.88 g / ccであ  
りMFRが小さい点で不満足であった。

#### 比較例 7

##### (1) 固体触媒成分の合成

実施例1(2)で得られたシリカゲルの有機マ  
グネシウム処理物11.2 gとn-ヘプタン  
60 cc、予め調製した $Zr(O-n-C_4H_9)_4$ のn  
-ヘプタン溶液4.5 cc ( $Zr(O-n-C_4H_9)_4$   
7.8 mmol)、 $Si(OEt)_4$  2.0 g (9.7 mmol)  
を添加し20℃で80分間撹拌した。このス  
ラリー溶液を5℃に冷却した後、温度を5℃  
に保ちながら実施例1(1)で合成したn-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
MgClのジ-n-ブチルエーテル溶液18.2  
cc (87 mmol)を40分かけて滴下した。  
滴下にともなって反応液は茶色に変化した。  
滴下終了後20℃で更に2時間反応を継続し  
た後、戸過により液相を除去しn-ヘプタン

MFRは75、かさ密度は0.88 g / ccであ  
った。

#### 比較例 8

##### (1) 固体触媒成分の合成

実施例1(2)で得られたシリカゲルの有機マ  
グネシウム処理物11.2 gとn-ヘプタン  
60 cc、 $Si(OEt)_4$  2.0 g (9.7 mmol)を  
添加し、20℃で80分間撹拌した。このス  
ラリー溶液を5℃に冷却した後、温度を5℃  
に保ちながら実施例1(1)で合成したn-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
MgClのジ-n-ブチルエーテル溶液18.2  
cc (87 mmol)を40分かけて滴下した。  
滴下終了後、戸過により液相を除去しn-ヘ  
プタン120 ccで5回洗浄、戸過を繰返し、  
室温で減圧乾燥して白色粉末12.1 gを得た。  
次にこの粉末10 gを採取し、これにn-ヘ  
プタン50 cc、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$  0.6 g (1.9  
mmol)、予め調製した $Zr(O-n-C_4H_9)_4$ の  
n-ヘプタン溶液5.2 cc ( $Zr(O-n-C_4H_9)_4$   
8.8 mmol)を添加し、60℃で80分間撹

拌し20 ccで5回洗浄、戸過を繰返し、室温で  
減圧乾燥して茶色粉末18.9 gを得た。次に  
この茶色粉末11.1 gを採取し、これにn-  
ヘプタン30 ccを添加した後C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AgClのn  
-ヘプタン溶液16.5 cc (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AgCl: 57  
mmol)を60℃で80分かけて滴下し、滴下  
終了後65℃で1時間反応させた。反応終了  
後、戸過により液相を除去しn-ヘプタン  
50 ccで5回洗浄、戸過を繰返し、室温で減  
圧乾燥して茶色粉末10.9 gを得た。この粉  
末を分析したところZr 8.8重量%を含有し  
ていた。

##### (2) エチレンの重合

上記(1)で合成した茶色粉末41.2 gを固体  
触媒成分として使用すること以外は実施例1  
(4)と同様にエチレンの重合を行ない22.2 g  
の重合体を得た。この場合の触媒活性は6,400  
g 重合体 / g 遷移金属、hrであり、遷移金属  
当りの重合活性が劣るものであった。

又、この重合体のMIは0.04 g / 10分、

拌した。このスラリー溶液にC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AgClのn  
-ヘプタン溶液28 cc (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AgCl: 97 mmol)  
を60℃で80分かけて滴下し、滴下終了後  
65℃で1時間反応させた。反応終了後、戸  
過により液相を除去しn-ヘプタン50 ccで  
5回洗浄、戸過を繰返し、室温で減圧乾燥し  
て淡黄色粉末18.8 gを得た。この粉末を分  
析したところTi 1.0重量%、Zr 8.8重量%  
を含有していた。

##### (2) エチレンの重合

上記(1)で合成した淡黄色粉末30.4 gを固  
体触媒成分として使用すること以外は実施例  
1(4)と同様にエチレンの重合を行ない88.7  
gの重合体を得た。この場合の触媒活性は  
11,800 g 重合体 / g 遷移金属、hrであり、  
遷移金属当りの重合活性が劣るものであった。  
又この重合体のMIは1.2 g / 10分、MFR  
は62、かさ密度は0.28 g / ccであり、か  
さ密度、流動性の点で不満足なものであった。

## 実施例 8

1 g の電線誘導機付オートクレーブを窒素で充分置換した後、ブタン 200 g、トリイソブチルアルミニウム 1.0 mmol、ブテン-1 50 g を加えた。65℃まで昇温した後、水素を全圧が 5 kg/cm<sup>2</sup> になるまで加え、次にエチレンを全圧が 15 kg/cm<sup>2</sup> になるまで加えた。実施例 1 (8) で合成した固体触媒成分 14.8 g を加えて重合を開始した。その後エチレンを連続して供給しつつ全圧を一定に保ちながら 65℃で 1 時間エチレンとブテン-1 の共重合を行なった。重合終了後、生成した重合体を濾過し、60℃にて減圧乾燥した。重合体の収量は 25.0 g であった。この場合の触媒活性は 80,200 g 重合体/g 遷移金属、hr であった。この共重合体中には炭素数 1000 個当り 18.5 個のエチル基が存在しており、密度は 0.927 g/cm<sup>3</sup>、MI は 0.65 g/10 分、MFR は 71、かさ密度は 0.89 g/cm<sup>3</sup> であり、重合体粉末の形状はほぼ球形で粒度

n-ヘプタン 88 ml を添加した後、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub> の n-ヘプタン溶液 21.9 ml (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub>: 76 mmol) を 60℃で 80 分かけて滴下し、滴下終了後 65℃で 1 時間反応させた。反応終了後、濾過により液相を除去し、n-ヘプタン 50 ml で 5 回洗浄、濾過を繰返し、室温で減圧乾燥して茶色粉末 14.5 g を得た。この粉末を分析したところ、Ti 0.6 重量%、Zr 5.4 重量%を含有していた。

## (2) エチレンの重合

上記 (1) で合成した固体 24.8 g を固体触媒成分として使用する以外は実施例 1 (4) と同様にエチレンの重合を行ない、87.7 g の重合体を得た。この場合の触媒活性は 26700 g 重合体/g 遷移金属、hr であった。この重合体の MI は 0.61 g/10 分、MFR は 91 であり、かさ密度は 0.40 g/cm<sup>3</sup> であり、粒度分布の狭い流動性良好なものであった。

## 実施例 5 ~ 10

種々の化合物を用いて実施例 1 と同様の方

分布の狭い流動性良好なものであった。

## 実施例 4

## (1) 固体触媒成分の合成

シリカゲルとして富士デビソン化学研製 952 グレードシリカゲル (dvp = 0.94 ml/g) を 800℃で 6 時間焼したもの 80.0 g と n-ヘプタン 120 ml、Ti(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 1.4 g (4 mmol)、Zr(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> の n-ヘプタン溶液 11.4 ml (Zr(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>: 1.9 mmol) を添加し、20℃で 10 分間攪拌した。さらに Si(OEt)<sub>4</sub> 5.2 g (25 mmol) を 20℃で 15 分かけて滴下した後、20℃で 20 分間攪拌を続けた。次に温度を 5℃に保ちながら Mg(n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)<sub>2</sub> の n-ヘプタン溶液 64 ml (48 mmol) を 45 分かけて滴下した。滴下終了後、20℃でさらに 2 時間反応を継続した後、濾過により液相を除去し、n-ヘプタン 150 ml で 5 回洗浄、濾過を繰返し、室温で減圧乾燥して茶色粉末 88.5 g を得た。この粉末 15.2 g を採取し、これに n

法により固体触媒成分の合成とエチレンの重合を行なった。固体触媒成分の合成条件を表 2 に、エチレンの重合結果を表 8 に示す。



表 - 1

| 寸 法<br>メッシュ (μ)                | 実施例 1      比較例 2      比較例 3      比較例 4 |       |       |       |
|--------------------------------|--|-------|-------|-------|
|                                | 累積分率 (重量%)                             |       |       |       |
| 10 (1680)                      | 100.0                                  | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 14 (1190)                      | 99.9                                   | 100.0 | 100.0 | 99.9  |
| 16 (1000)                      | 99.8                                   | 99.9  | 100.0 | 99.8  |
| 25 ( 710)                      | 50.7                                   | 98.9  | 100.0 | 52.3  |
| 30 ( 590)                      | 6.7                                    | 96.1  | 99.8  | 12.2  |
| 35 ( 500)                      | 2.4                                    | 90.3  | 96.0  | 7.1   |
| 40 ( 420)                      | 1.5                                    | 86.4  | 85.3  | 5.8   |
| 45 ( 350)                      | 0.9                                    | 76.2  | 65.2  | 4.8   |
| 50 ( 287)                      | 0.3                                    | 58.1  | 30.1  | 3.8   |
| 60 ( 250)                      | 0.3                                    | 43.2  | 15.8  | 3.5   |
| 80 ( 177)                      | 0.2                                    | 12.3  | 6.4   | 1.9   |
| 120 ( 125)                     | 0.2                                    | 4.8   | 3.6   | 1.8   |
| パン (<125)                      | 0.1                                    | 1.5   | 1.5   | 1.5   |
| 密度<br>B D (g/cm <sup>3</sup> ) | 0.40                                   | 0.36  | 0.35  | 0.35  |

表 - 2

| 実施例 | 中間生成物(D)の調製     |               |   |                                       |                                    |                                    |                     | 固体触媒成分の調製  |  |      |        | 固体触媒成分遷移金属含有量(重量%) |
|-----|-----------------|---------------|---|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------|------------|--|------|--------|--------------------|
|     | 成分(A)           |               | 成分(B)   | 成分(C)                                 | 成分(D)                              |                                    | 反応溶媒                | 成分(F)      |  | 反応溶媒 |        |                    |
|     | 器 類<br>(使用グラム数) | dvp<br>(ml/g) | 器 類<br>(使用Siグラム原子数)   | 器 類<br>(使用Tiグラム原子数)                   | 器 類<br>(使用[Zr+Hf]<br>グラム原子数)       | 器 類<br>(使用Mgグラム原子数)                |                     | 合 成<br>溶 媒 | 器 類<br>(使用EtAlCl <sub>2</sub><br>ミリモル/g<br>生成物(D)) |      | 使用量    |                    |
| 5   | シリカゲルA<br>(80g) | 0.65          | Si(OEt) <sub>4</sub><br>(0.025)                             | Ti(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.004)    | Zr(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.019) | n-BuMgCl<br>(0.048)                | n-Bu <sub>2</sub> O | n-ヘプタン     | EtAlCl <sub>2</sub>                                | 5    | n-ヘプタン | Ti 0.5<br>Zr 5.2   |
| 6   | シリカゲルB<br>(80g) | 0.94          | Si(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.038)                          | Ti(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.008)    | Zr(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.030) | (n-Bu)(sec-Bu)Mg<br>(0.046)        | n-ヘプタン              | "          | "  | "    | "      | Ti 0.8<br>Zr 6.1   |
| 7   | "<br>( )        | 0.94          | Si(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.025)                          | Ti(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.010)    | Zr(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.015) | (Bu)(Et)Mg<br>(0.050)              | "                   | "          | "  | 10   | "      | Ti 1.7<br>Zr 3.8   |
| 8   | シリカゲルC<br>(80g) | 0.89          | Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub><br>(0.025) | Ti(OEt) <sub>4</sub><br>(0.004)       | Zr(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.019) | n-BuMgCl<br>(0.048)                | テトラヒドロフラン           | トルエン       | "  | 5    | "      | Ti 0.5<br>Zr 5.5   |
| 9   | アルミナ<br>(80g)   | 0.68          | Si(OEt) <sub>4</sub><br>(0.025)                             | Ti(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.010)    | Hf(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.020) | (n-Hex) <sub>2</sub> Mg<br>(0.055) | n-ヘプタン              | n-ヘプタン     | "  | "    | "      | Ti 1.8<br>Hf 5.5   |
| 10  | シリカゲルC<br>(80g) | 0.89          | Si(OEt) <sub>4</sub><br>(0.030)                             | Ti(O-n-Bu) <sub>4</sub> Cl<br>(0.010) | Zr(O-n-Bu) <sub>4</sub><br>(0.020) | n-BuMgCl<br>(0.055)                | n-Bu <sub>2</sub> O | "          | Et <sub>2</sub> AlCl                               | 10   | "      | Ti 1.5<br>Zr 3.5   |

(注) Et=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-Bu=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, sec-Bu=sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-Hex=n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

シリカゲルA: 富士デビソン化学製シリカゲル、平均細孔半径75Å

シリカゲルB: 富士デビソン化学製952グレードシリカゲル

シリカゲルC: 富士デビソン化学製シリカゲル、平均細孔半径350Å

アルミナ: 触媒化成物製ACP-1グレード

表 - 8

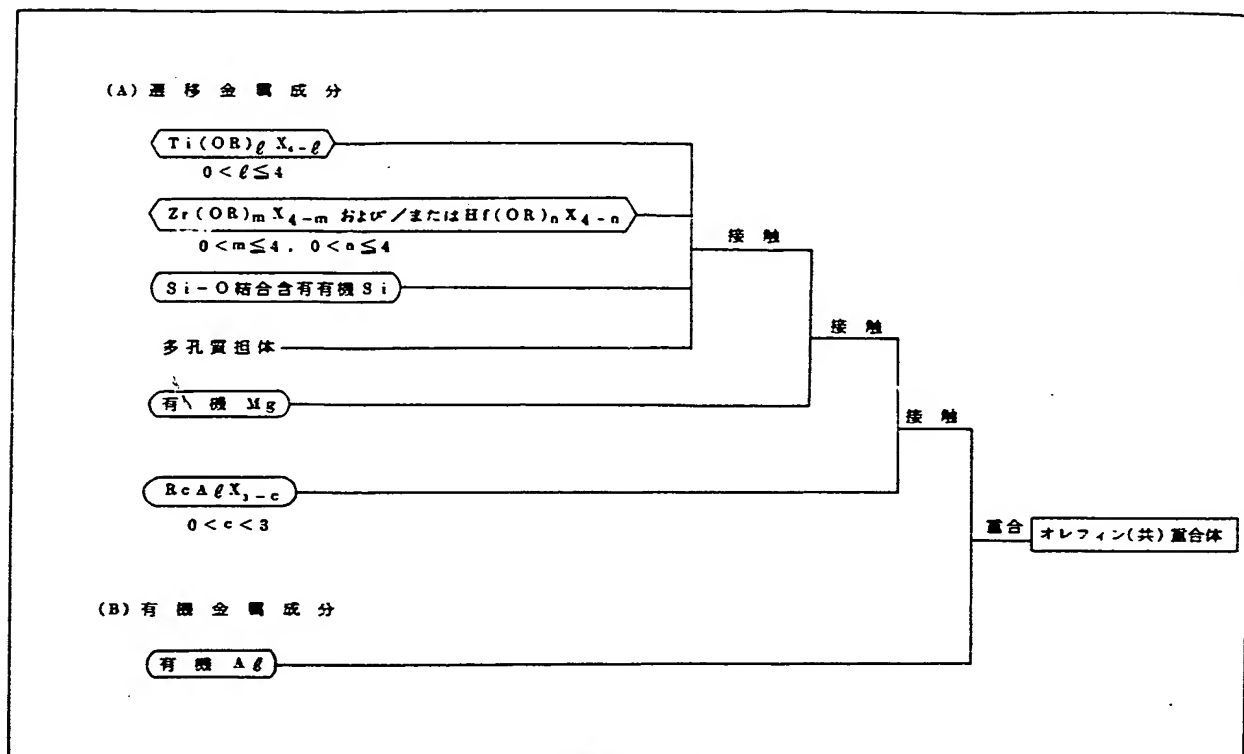
| 実施例 | 固体触媒成分<br>量 (g) | 有機金属<br>化合物       | 重合温度<br>(°C) | 重合体収量<br>(g) | 触媒活性<br>(g重合体/<br>g遷移金属、hr) | かさ密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | M I<br>(g/10分) | MFR | 125 $\mu$ m以下の<br>微細粒子ポリマ-<br>ー比率 (wt%) |
|-----|-----------------|-------------------|--------------|--------------|-----------------------------|------------------------------|----------------|-----|---|
| 5   | 28.2            | トリイソブチル<br>アルミニウム | 70           | 40.9         | 25,400                      | 0.88                         | 0.77           | 89  | 0.8                                     |
| 6   | 80.1            | "                 | "            | 81.9         | 16,500                      | 0.41                         | 0.10           | 118 | 0.2                                     |
| 7   | 25.4            | "                 | "            | 87.1         | 26,500                      | 0.88                         | 0.44           | 68  | 0.4                                     |
| 8   | 23.2            | "                 | "            | 82.2         | 28,200                      | 0.88                         | 0.81           | 65  | 0.8                                     |
| 9   | 85.1            | "                 | "            | 49.5         | 17,000                      | 0.89                         | 0.15           | 91  | 0.8                                     |
| 10  | 26.5            | "                 | "            | 88.1         | 25,000                      | 0.88                         | 0.58           | 66  | 0.8                                     |

#### <発明の効果>

本発明のオレフィンの重合方法では、遷移金属当りの触媒活性が高いことにより、生成する重合体中の触媒残存量が少なく、触媒除去工程を省略できる。又、重合時に重合槽への付着が少なく、スラリー重合もしくは気相重合を行なった場合には粒度分布が狭く、ほぼ球形もしくは長球形のかさ密度が高く流動性良好な重合体粉末を与えるので、ペレット化工程の省略も可能となり、重合の効率、操業性が極めて優れている。又、固体触媒成分の製造に用いる各成分の種類、使用量の選択等により生成する重合体の分子量分布を制御できるため、射出成形、回転成形、押出成形、フィルム成形、中空成形等広範な用途に適する重合体を製造することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の理解を助けるためのフローチャート図である。本フローチャート図は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明は、何らこれに限定されるものではない。



第 1 図